

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-249731

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

G11B 9/00

(21)Application number : 07-048412

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : FUJIOKA KAZUSHI

ONO KIMITAKA

AKAGI YOSHIRO

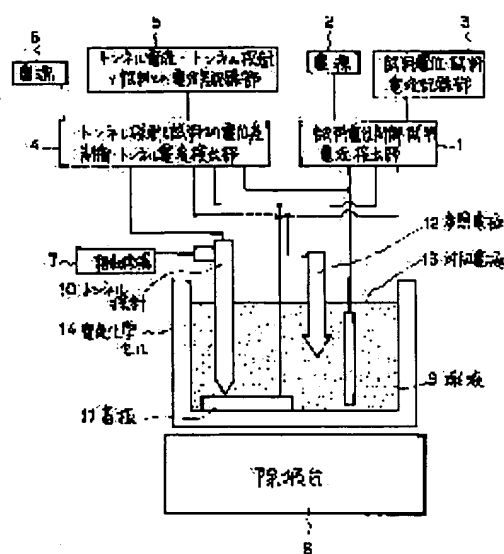
## (54) FORMATION OF ATOM-SCALE PIT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make it possible to form four kinds of pits having a recording density of  $\text{\AA}$  order by changing the voltage value to be impressed between a tunnel probe and silicon wafer disposed in a soln. mixture composed of a specific conc. of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**CONSTITUTION:** In an electrochemical cell 14, a silicon substrate 11, a reference electrode 12, a counter electrode 13 and the tunneling probe 10 are arranged and it is filled with a mixed soln. 9 of 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.2M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . A section 4 for controlling the potential difference between the probe and a sample and detecting a tunnel current and a section 1 for controlling the sample potential and detecting the sample current execute setting of the potential difference between the probe 10 and a substrate 11 and detection of the tunnel current.

The substrate potential and probe potential are thereafter set at a prescribed potential and the tunnel current is set at a prescribed value and the flat terrace terminated with H is observed by an electrochemical scanning type tunneling microscope. The terminal H atom is peeled and terminated by the other atom and the pit is written when the pulse voltage corresponding to a desired terminating atom is impressed between the substrate 11 and the probe 10 by moving the probe onto the terminal H atom.



**Best Available Copy**

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3062526

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-24973

(43) 公開日 平成8年(1996)9月

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 9/00

識別記号

片内整理番号

9075-5D

P I

G 1 1 B 9/00

技術表示

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4)

(21) 出願番号 特願平7-48412

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤岡 一志

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72) 発明者 大野 公隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(72) 発明者 赤木 与志郎

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

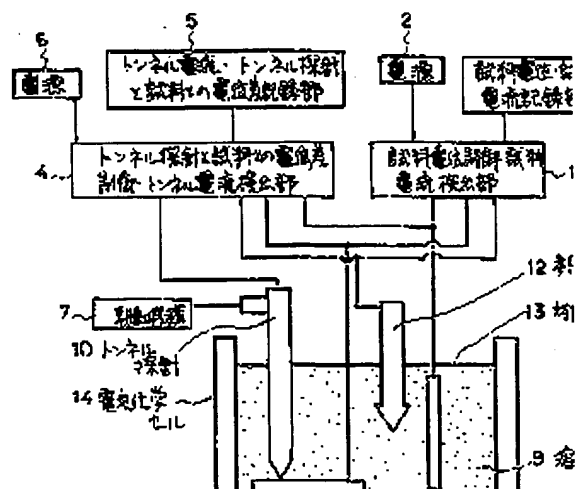
Best Available Copy

(54) 【発明の名称】 原子スケールビット形成法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、電気化学走査型トンネル顕微鏡を利用し、容易に再現性よく原子スケールでの記録ビットの形成及び消去を行い得ることを目的とする。

【構成】 試料電位、探針電位を電気化学反応が生じない電位にして、トンネル電流を0.2 nAとしてSTM観察を行い、H終端された平坦なテラスが数100 nmの幅に広がっていること、0.38 nm間隔の終端水素原子の1×1構造を確認する。その後、ビットを形成したい終端H原子上に探針を移動させ、試料-探針間に終端させたい原子に対応するパルス電圧(探針電位 0: 0.3 V OH; 0.8 V S; 1.4 V)を印加すると



(2)

特開平 8-2497

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.1 M の  $H_2SO_4$  と 0.2 M の  $(NH_4)_2S$  との混合溶液中にトンネル探針と水素終端 (111) 表面を有するシリコンウエハとを設け、前記トンネル探針と前記シリコンウエハとの間に印加する電圧値を変化することによって終端原子を水素原子から酸素原子、水酸基又はイオウのいずれかに変化せしめることによって情報ビットを形成することを特徴とする原子スケールビット形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の原子スケールビット形成方法において、前記溶液中に対向電極を設け、該対向電極と前記シリコンウエハ間に所定時間にわたって所定の電圧を印加することによってすべての終端原子を一括して水素原子に変化せしめることを特徴とする原子スケールビット形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超高密度メモリー装置として用いられる電気化学走査型トンネル顕微鏡での原子スケール信号ビット形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 1982 年に開発された STM は、2つの電極間距離の変化に伴うトンネル電流の鋭敏な応答を利用して原子スケール空間分解能での材料表面形状の観察を可能とする。この為、STM は各種の環境下での材料表面の原子配列状態観察やトンネル電子分光測定を通じて、極微小領域での表面物性研究に大きく貢献してきており広範囲な応用が期待されている。特に、期待される応用分野の 1 つとして、試料中に高分解能で情報を書き込む記録装置、また試料中に書き込まれた情報を高分解能で読み出す再生装置としての応用が進められている。

【0003】 その基礎となる STM の要素技術である原子スケールの位置決め機構を利用して原子・分子の操作を目的にした研究が STM 開発時点から注目されてきた。

【0004】 STM を利用した表面加工については、これまでに原子 1 個からミクロン単位まで様々の報告がなされており、手法としては電界蒸発法、探針で吸着原子を移動する方法、機械的加工、酸化還元反応を利用する

2

た原子が探針に付着する可能性があるなど問題点あり。AFM を利用した探針の押圧による機械的切欠変化が回復する可能性があるといった問題点があった。これらの課題を解決した従来の酸化還元反応のビット形成法においては、記録ビットの径が数十 nm であり、記録密度は nm オーダが限界といった点やビットの種類が酸化しているビットとでないビットの 2 種類しかないといった欠点があった。

【0007】 本発明の目的は、上述の従来の酸化還元反応を用いたビット形成法では達成されていない、密度が nm オーダとなりうること及びビットの種類とする、ビット形成法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明では、0.1 M  $H_2SO_4$  と 0.2 M  $(NH_4)_2S$  の混合水溶液中で極と対向電極との間に電位を印加することにより化学反応を制御し、パルス電圧を印加することによって終端する原子を変化させ、原子 1 個 1 個をした記録ビットを形成する。

## 【0009】

【作用】 これにより、基板であるシリコンウエハが液体中で安定でかつ原子スケールでの平坦性に確保でき、清浄表面を作り出すための大掛かりな装置等を使用しない。また、記録ビットは原子 1 を単位としており、種類も 4 種類であり従来と比べて非常に高密度になる。

## 【0010】

【実施例】 以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0011】 図 1 は本発明の実施例に係わる装置を示す概略図である。

【0012】 電気化学セル 14 は、基板 11、参電極 12、対向電極 13、トンネル探針 10、が配置された溶液 9 で満たされている。

【0013】 基板 11 は B をドーピングした P 型シリコン (111) (比抵抗: 0.02 ~ 0.035  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を用いた。清浄化の為に前処理として次の順で行う。1. 有機溶剤により油脂類、RCA 法により重金属などを除去。2.  $HCl : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 1$  の混合水溶液で化学酸化。3. 50% の HF と 4.  $NH_4F$  を 1 : 50 で混合した水溶液に 2 ~ 10 分

3

【0014】又、電気化学セル14は、振動等の外的要因によるトンネル探針10と基板11との距離変動を防ぐため、除震台8上に設置される。

【0015】基板11、参照電極12、対向電極13は試料電位制御・試料電流検出部1に接続され、電源2による電圧を用い、基板11の電位設定を行い、電気化学測定を行うことができ、この試料電位制御・試料検出部1は、試料電位・試料電流記録部3に接続され、電位-電流曲線等の電気化学測定を記録することができる。更にトンネル探針10、基板11、参照電極12、対向電極13はトンネル探針10と基板11との電位差制御・トンネル電流検出部4に接続され、電源6による電圧を用い、試料電位制御・試料電流検出部1とも接続した回路で、トンネル探針10と基板11との電位差設定、トンネル電流の検出を行い、トンネル探針と試料との電位差制御・トンネル電流検出部4は、トンネル電流・トンネル探針と試料との電位差記録部5に接続され記録する。

【0016】又、トンネル探針10と基板11との間をトンネル電流が流れる距離に移動するための、粗動機構7が設置されている。

【0017】第2図は0.1M $H_2SO_4$ と0.2M( $NH_4$ ) $_2S$ の混合水溶液中における試料-探針間のボルタムグラムの測定した結果を示す。第2図から電気化学反応が生じない電位領域は-1.0~0.0V、酸化反応が起こる電位領域は0.0V以上であり、酸素原子(O)で終端される電位領域は0.0~0.4V(ピークI)、水酸基(OH)で終端される電位領域は0.7~0.9V(ピークII)イオウ原子(S)で終端される電位領域は1.2V以上(ピークIII)、還元反応が起こりHで終端される電位領域は-1.0V以下である。

【0018】第3図は0.1M $H_2SO_4$ と0.2M $H_2S$ の混合水溶液中における試料-対向電極間のボルタムグラムの測定した結果を示す。第3図から電気化学反応が生じない電位領域は-2.0~-1.0V、酸化反応が起こる電位領域は-1.0V以下であり、酸素原子(O)で終端される電位領域は-1.0~-0.6V(ピークI)、水酸基(OH)で終端される電位領域は-0.3~-0.1V(ピークII)イオウ原子(S)で終端される電位領域は0.2V以上(ピークIII)、還元反応が起こり水素原子(H)で終端される電位領域は-2.0V以下である。

(3)

特開平8-2497

4

素原子の1×1構造が見える。その後、ビットをたい終端H原子上に探針を移動させ、試料-探針端させたい原子に対応するパルス電圧(探針電位0.3V OH:0.8V S:1.4V)を印と終端H原子がはぎとられ、代わりに硫酸溶液中原子で終端される。その終端原子をビットとし、作を繰り返すことによりビットの書き込みを行う再び試料電位、探針電位を電気化学反応が生じない(試料電位:0V 探針電位:-1.0~0V 位:-2.0~-1.0V 参照電位0V)にし、トンネル電流を0.2nAとしてSTM観察を行う際、終端原子の種類により表面の電子状態が異なるトンネル電流の値に違いが生じる。このことを利用ビットの読み出しを行う。次に、形成したビットをに消去する方法について説明する。

【0021】試料電位、探針電位を電気化学反応しない電位(試料電位:0V 探針電位:-1.0

対向電位:-2.0~-1.0V 参照電位0V)として、トンネル電流を0.2nAとしてSTM観る。その後、消去したいビットの位置に探針を移せ、-3Vのパルス電圧を印加すると終端原子がられ、代わりに溶液中のH原子で終端される。これを繰り返すことによりビットの消去を行う。

【0022】次に、形成したすべてのビットを消方法について説明する。

【0023】5分間、対向電位を-3Vに変化させ、すべての終端原子がはぎとられ、代わりに溶H原子で終端される。この操作により形成したすべてのビットを消去する。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によ大掛かりな真空装置等を使用しないで、原子スケの記録ビットの形成及び消去を容易に再現性よくる。

【0025】また、終端原子が4種類とすることるので多値情報記録が可能となり記録情報密度をることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に用いる電気化学走査型トンネル鏡の構成を示す図である。

【図2】混合水溶液中におけるトンネル探針とシウエハ間の電流-電圧変化を示す図である。

(4)

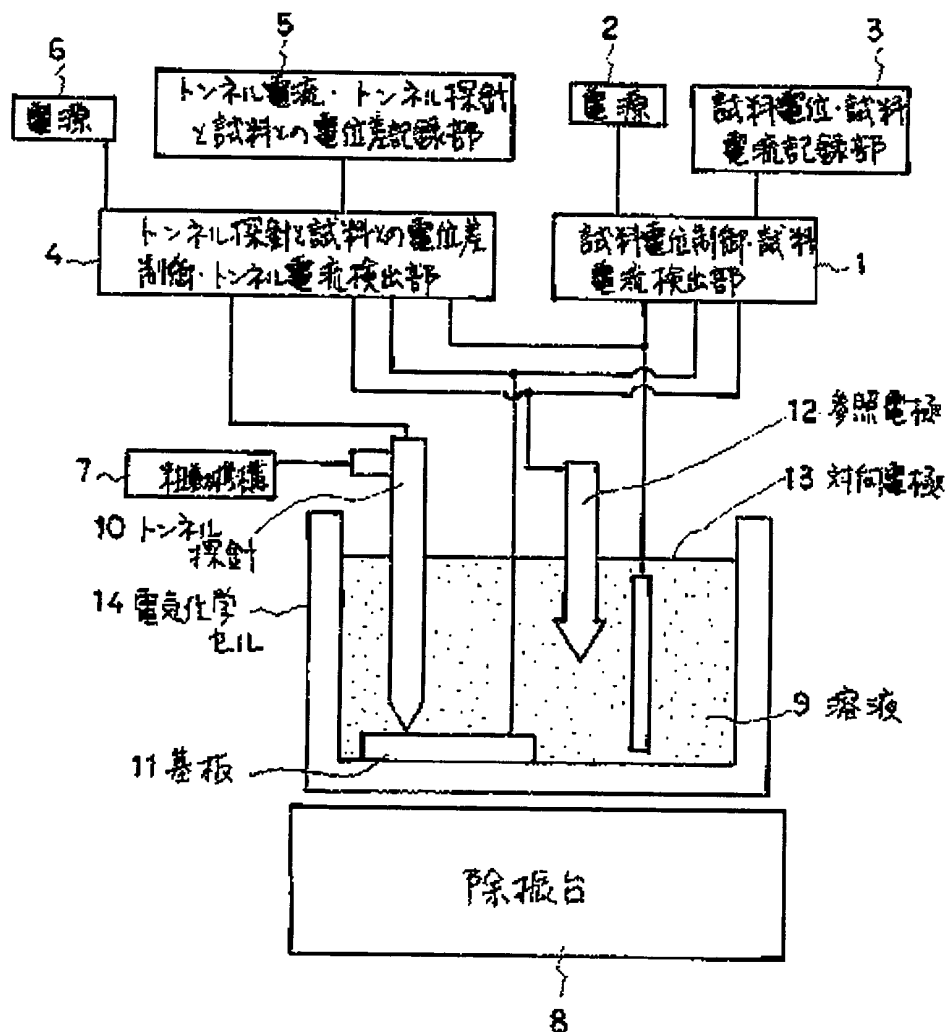
特開平8-2497

- 5  
6 電源  
7 粗動機構  
8 除振台  
9 混合水溶液  
10 トンネル探針

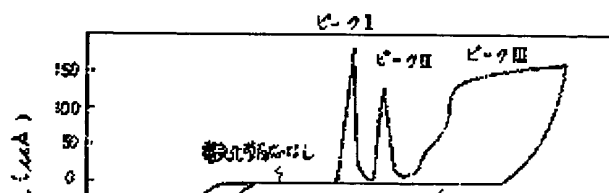
- \* 11 シリコンウエハ  
12 参照電極  
13 対向電極  
14 電気化学セル

\*

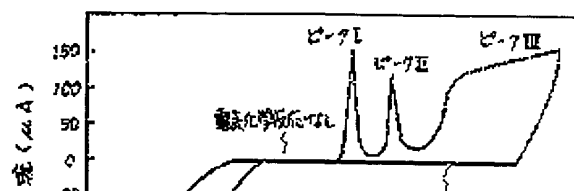
【図1】



【図2】



【図3】



Best Available Copy